



(19)

(11) Publication number: **2001217206 A**

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(51) Intl. Cl.: **H01L 21/285 C23C 16/34 C23C 16/44**
H01L 21/203 H01L 27/04 H01L 21/822
H01L 27/105 H01L 27/108 H01L 21/8242

(21) Application number: **2000371636**

(22) Application date: **06.12.00**

(30) Priority:	08.12.9910.02.00 KRKR 1999 9955835 2000 200006251
(43) Date of application publication:	10.08.01
(84) Designated contracting states:	
(71) Applicant:	SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD
(72) Inventor:	KYO SHOHAN RIN GENSHAKU CHAE YUN-SOOK ZEN RINSO SAI KICHIGEN
(74) Representative:	

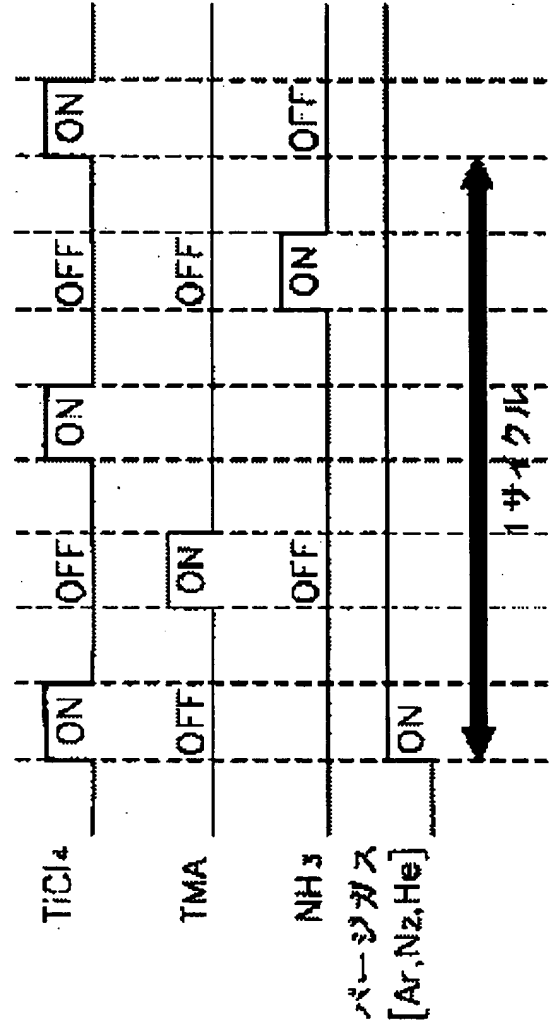
(54) METHOD OF FORMING METALLIC LAYER UTILIZING ATOMIC LAYER VAPOR DEPOSITION METHOD AND SEMICONDUCTOR ELEMENT USING THE SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metallic layer forming method by which superior step coverage can be obtained by utilizing an atomic layer vapor deposition method, a desired resistance and electrical conductivity can be decided easily, and then, the diffusion of oxygen can be prevented, and to provide a semiconductor element equipped with a metallic layer formed by the method as a barrier metal layer or the lower or upper electrode of a capacitor.

SOLUTION: In this metallic layer forming method, atomic layers are alternately laminated upon another by alternately injecting source gases of a reactive metal A, nitrogen N, and an element B for amorphous coupling of the metal A with nitrogen N into a chamber by the atomic layer vapor deposition method. The semiconductor element is provided with a metallic layer formed by this method as a barrier metal layer, lower electrode, or upper electrode.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-217206

(P2001-217206A)

(43) 公開日 平成13年8月10日 (2001.8.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 21/285		H 0 1 L 21/285	Z
C 2 3 C 16/34		C 2 3 C 16/34	
	16/44		A
H 0 1 L 21/203		H 0 1 L 21/203	Z
	27/04		C

審査請求 未請求 請求項の数36 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-371636(P2000-371636)

(22) 出願日 平成12年12月6日 (2000. 12. 6)

(31) 優先権主張番号 9 9 P 5 5 8 3 5

(32) 優先日 平成11年12月8日 (1999. 12. 8)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(31) 優先権主張番号 0 0 P 6 2 5 1

(32) 優先日 平成12年2月10日 (2000. 2. 10)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416

(72) 発明者 姜 ▲尚▼ 範

大韓民国ソウル特別市瑞草区盤浦本洞 盤

浦アパート15棟202号

(72) 発明者 林 ▲げん▼ 錫

大韓民国京畿道龍仁市器興邑農書里7-1

番地 月桂樹棟804号

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

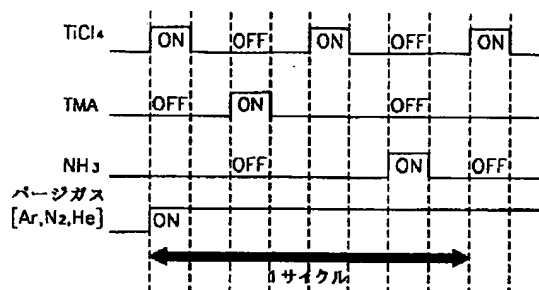
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 原子層蒸着法を利用した金属層形成方法およびこれを用いた半導体素子

(57) 【要約】

【課題】 原子層蒸着法を利用したステップカバレッジが優秀で、所望する抵抗及び伝導度を容易に決定することができ、酸素の拡散を防止できる金属層形成方法、および前記金属層形成方法によって形成された金属層を障壁金属層、キャパシタの下部電極または上部電極として備えた半導体素子を提供する。

【解決手段】 反応性金属A、窒素N、反応性金属と窒素との非晶質結合用元素Bの各ソースガスを、原子層蒸着法によって交互にチャンパー内に注入して各原子層を交互に積層させる金属層形成方法、およびこの方法によって形成された金属層を半導体素子の障壁金属層、下部電極または上部電極として備えてなる半導体素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板上に反応性金属A、窒素N、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するためのアルミニウムBの各ソースガスを注入して前記半導体基板上に前記ソースガスを化学吸着させることによって複数の原子層を積層させるA-B-N構造の金属層形成方法であって、

前記各ソースガスをパルス形態で交互に注入することによって各原子層が交互に積層されるようにし、前記各ソースガスの注入回数を調節して前記金属層の組成比を調節することを特徴とする原子層蒸着法を利用した金属層形成方法。

【請求項2】 前記反応性金属はチタン、タンタル、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン及びニオブからなる群より選択されることを特徴とする請求項1に記載の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法。

【請求項3】 前記アルミニウムのソースガスの注入回数を調節することによって前記金属層の電気伝導度及び抵抗を調節することを特徴とする請求項1または2に記載の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法。

【請求項4】 前記金属層は、アルミニウムの含有量が10～35原子%であるTiAlN層であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法。

【請求項5】 前記反応性金属はチタンであり、該チタンのソースガスはTiCl₄、TDMAT及びTDEATからなる群より選択されることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法。

【請求項6】 前記アルミニウムのソースガスは、TMA、TEA、TIBA及びAlCl_xからなる群より選択されることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法。

【請求項7】 前記窒素のソースガスは、N₂またはNH₃であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法。

【請求項8】 前記ソースガスをパージするためのパージガスは、前記金属層形成中、連続的に注入されることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法。

【請求項9】 前記ソースガスをパージするためのパージガスは、前記金属層形成中、前記ソースガスが注入されない時に注入されるようにパルス形態で注入されることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法。

【請求項10】 半導体基板上に、コンタクトホールを備えた絶縁膜と、前記コンタクトホールの底面上に形成された導電性物質膜と、前記コンタクトホール内部の導電性物質膜上部に形成された下部電極と、前記下部電極

上に形成された高誘電膜と、前記高誘電膜上部に形成された上部電極とを含むキャパシタを備えた半導体素子であって、

前記コンタクトホール内部の導電性物質膜と前記下部電極との間に、反応性金属Aからなる原子層、窒素Nからなる原子層、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するためのアルミニウムBからなる原子層が原子層蒸着法によって交互に積層されたA-B-N構造の障壁金属層を備えてなり、前記障壁金属層の組成比は前記各原子層の積層回数によって調節されてなることを特徴とする半導体素子。

【請求項11】 前記反応性金属は、チタン、タンタル、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン及びニオブからなる群より選択されることを特徴とする請求項10に記載の半導体素子。

【請求項12】 前記アルミニウムからなる原子層の積層回数を調節することによって前記障壁金属層の電気伝導度及び抵抗が調節されてなることを特徴とする請求項10または11に記載の半導体素子。

【請求項13】 前記障壁金属層がTiAlNであって、アルミニウムの組成比を大きくすることにより、前記障壁金属層の比抵抗が増加されてなることを特徴とする請求項10～12のいずれか1項に記載の半導体素子。

【請求項14】 前記障壁金属層がTiAlNであって、前記障壁金属層中のアルミニウムの含有量は10～35原子%であることを特徴とする請求項10～13のいずれか1項に記載の半導体素子。

【請求項15】 半導体基板上部に形成された下部電極と、前記下部電極上に形成された高誘電膜と、前記高誘電膜上に形成された上部電極とを備えたキャパシタを含む半導体素子であって、

前記下部電極は、反応性金属Aからなる原子層、窒素Nからなる原子層、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素Bからなる原子層が原子層蒸着法によって交互に積層されたA-B-N構造の窒素化合物からなり、前記下部電極の組成比は前記各原子層の積層回数によって調節されてなることを特徴とする半導体素子。

【請求項16】 前記上部電極は、反応性金属Aからなる原子層、窒素Nからなる原子層、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素Bからなる原子層が原子層蒸着法によって交互に積層されたA-B-N構造の窒素化合物からなり、前記上部電極の組成比は前記各原子層の積層回数によって調節されてなることを特徴とする請求項15に記載の半導体素子。

【請求項17】 前記反応性金属はチタン、タンタル、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン及びニオブからなる群より選択されることを特徴とする

請求項15または16に記載の半導体素子。

【請求項18】 前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素Bは、ケイ素またはホウ素であることを特徴とする請求項15～17のいずれか1項に記載の半導体素子。

【請求項19】 前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素はアルミニウムであることを特徴とする請求項15～18のいずれか1項に記載の半導体素子。

【請求項20】 前記非晶質結合用元素からなる原子層の積層回数を調節することによって前記下部電極の電気伝導度及び抵抗が決定されてなることを特徴とする請求項15～19のいずれか1項に記載の半導体素子。

【請求項21】 半導体基板上に反応性金属A、窒素N、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素Bの各ソースガスをパルス形態で交互に供給して前記半導体基板上に化学吸着させる際に、前記各ソースガスの注入回数を調節することによって組成比が調節されたA-B-N構造の金属層を形成する段階と、前記金属層上に酸素拡散防止層を形成する段階と、前記金属層を形成する段階及び前記酸素拡散防止層を形成する段階を繰り返して前記金属層及び酸素拡散防止層が複数回積層された多重金属層を形成する段階とを含んでなることを特徴とする原子層蒸着法を利用した金属層形成方法。

【請求項22】 前記酸素拡散防止層は、前記金属層が形成された半導体基板上に金属元素及び酸素のソースガスをパルス形態で交互に供給して形成することを特徴とする請求項21に記載の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法。

【請求項23】 前記酸素拡散防止層を形成する段階は、原子層蒸着法により前記金属層上に酸素が含まれた物質層を形成する段階と、前記金属層及び物質層が形成された半導体基板を熱処理する段階とを含むことを特徴とする請求項21に記載の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法。

【請求項24】 前記反応性金属Aはチタン、タンタル、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン及びニオブからなる群より選択されることを特徴とする請求項21～23のいずれか1項に記載の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法。

【請求項25】 前記非晶質結合用元素は、アルミニウム、ケイ素及びホウ素からなる群より選択されることを特徴とする請求項21～24のいずれか1項に記載の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法。

【請求項26】 前記非晶質結合用元素のソースガスの注入回数を調節することによって前記金属層の電気伝導度及び抵抗を調節することを特徴とする請求項21～25のいずれか1項に記載の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法。

【請求項27】 前記反応性金属がチタンであって、該チタンのソースガスは、 $TiCl_4$ 、TDMAT及びTDEATからなる群より選択されることを特徴とする請求項21～26のいずれか1項に記載の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法。

【請求項28】 前記非晶質結合用元素がアルミニウムであって、該アルミニウムのソースガスは、TMA、TEA、TIBA及び $AlCl_x$ からなる群より選択されることを特徴とする請求項21～27のいずれか1項に記載の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法。

【請求項29】 前記窒素のソースガスとして N_2 または NH_3 を用いることを特徴とする請求項21～28のいずれか1項に記載の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法。

【請求項30】 前記酸素拡散防止層は、アルミニウム酸化膜で形成することを特徴とする請求項21～29のいずれか1項に記載の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法。

【請求項31】 半導体基板上にコンタクトホールを備えた絶縁膜と、前記コンタクトホールの底面上に形成された導電性物質膜と、前記コンタクトホール内部の導電性物質膜上部に形成された下部電極と、前記下部電極上に形成された高誘電膜と、前記高誘電膜上部に形成された上部電極とを含むキャパシタを備えた半導体素子であって、前記コンタクトホール内部の導電性物質膜と前記下部電極との間に、反応性金属Aからなる原子層、窒素Nからなる原子層、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素Bからなる原子層が原子層蒸着法によって交互に積層されたA-B-N構造の金属層と、酸素拡散防止層とが複数回積層された障壁金属層が形成されてなることを特徴とする半導体素子。

【請求項32】 前記酸素拡散防止層上に酸素が含まれた物質層がさらに形成されてなることを特徴とする請求項31に記載の半導体素子。

【請求項33】 前記反応性金属は、チタン、タンタル、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン及びニオブからなる群より選択されることを特徴とする請求項31または32に記載の半導体素子。

【請求項34】 前記非晶質結合用元素は、アルミニウム、ケイ素及びホウ素からなる群より選択されることを特徴とする請求項31～33のいずれか1項に記載の半導体素子。

【請求項35】 前記非晶質結合用元素による原子層の積層回数の比率によって前記障壁金属層の電気伝導度及び抵抗が調節されてなることを特徴とする請求項31～34のいずれか1項に記載の半導体素子。

【請求項36】 前記酸素拡散防止層は、アルミニウム酸化膜であることを特徴とする請求項31～35のいづ

れか1項に記載の半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は原子層蒸着法 (atomic layer deposition) を利用した金属層形成方法並びにその金属層を障壁金属層、キャパシタの上部電極、またはキャパシタの下部電極として備えた半導体素子に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子が徐々に高集積化されるにつれ、小さい面積で大きいキャパシタンスを得るための誘電定数 (dielectric constant) が大きい高誘電物質が開発されている。例えば、パーブスカイト結晶構造を有するBST ($(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$) は、既存のキャパシタに用いられたシリコン窒化膜、シリコン窒化酸化膜、または酸化タンタル (Ta_2O_5) 膜と異なり誘電定数がバルク状態で数百~1000程度になる物質である。このようなBST膜を用いる場合、膜厚を500Å以上にしても等価酸化膜厚さを10Å以下になるように誘電膜を薄膜化できるという長所を有する。BST用電極には白金 (Pt) のように酸化されない電極や、またはルテニウム (Ru)、イリジウム (Ir) のように酸化されて酸化ルテニウム (RuO_2)、酸化イリジウム (IrO_2) を形成しても伝導体の性質を有する電極を用いることができる。

【0003】BST膜において優秀なキャパシタンスと漏洩電流特性とを得るためにはBSTを蒸着した後の高温熱処理が必要である。この際、酸素の拡散によるオミック層とポリシリコンプラグとの酸化を防止するために障壁金属層を形成する必要がある。障壁金属層は、ポリシリコンプラグと下部電極との間に介在される。

【0004】前記障壁金属層にはTiN膜が主に用いられているが、TiNの場合450℃以上であれば酸化される。そして、BST膜蒸着後に酸素雰囲気下で高温熱処理を実施する場合、白金は酸素を容易に通過させるのでTiN膜及びポリシリコンプラグが酸化される問題があり、特に前記TiN膜が酸化されると不導体であるTiO₂が生成される問題がある。

【0005】また、白金やケイ素などが前記TiN膜内部に拡散し、結果的に障壁金属層としての役割を果たさなくなる問題がある。白金とケイ素との拡散は、TiNの柱状構造に起因することが知られている。したがって、膜構造を、拡散経路として作用する粒界を有さない非晶質構造とすることによって酸素の拡散を抑制する必要がある。

【0006】このような必要から現在高融点金属を含む化合物に対する研究が活発に進められている。前記高融点金属を含む化合物からなる障壁金属層は、化学気相蒸着法によって蒸着する場合、組成が複雑なため組成の調節性及び再現性が低下する問題点がある。このような問

題点があるため、高融点金属を含む化合物からなる障壁金属層を形成する際には、酸素雰囲気下での反応性スパッタリング工程が一般的に用いられている。しかしこのようなスパッタリングによって形成された障壁金属層は、ステップカバレッジが悪い短所があるので、半導体素子が高集積化され複雑な構造を有するキャパシタ等に障壁金属層を形成する場合、例えばトレンチ型キャパシタにおいて、縦横比が高いトレンチの底部に障壁金属層を形成しなければならない場合には使用し難くなる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明が達成しようとする技術的課題は、原子層蒸着法を利用して、ステップカバレッジに優れ、組成の適切な調節によって所望する抵抗及び伝導度を容易に決定することができ、かつ酸素の拡散を防止できる有用な金属層形成方法を提供することにある。

【0008】本発明が達成しようとする他の技術的課題は、前記金属層形成方法によって形成された金属層を障壁金属層、キャパシタの下部電極または上部電極として備えた半導体素子を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記技術的課題を達成する本発明は、半導体基板上に反応性金属A、窒素N、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するためのアルミニウムBの各ソースガスを注入して前記半導体基板上に前記ソースガスを化学吸着させることによって複数の原子層を積層させるA-B-N構造の金属層形成方法であって、前記各ソースガスをパルス形態で交互に注入することによって各原子層が交互に積層されるようにし、前記各ソースガスの注入回数を調節して前記金属層の組成比を調節することを特徴とする原子層蒸着法を利用した金属層形成方法である。

【0010】前記反応性金属はチタン、タンタル、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン及びニオブからなる群より選択されることが好ましい。

【0011】前記アルミニウムのソースガスの注入回数を調節することによって前記金属層の電気伝導度及び抵抗を調節することが好ましい。

【0012】前記金属層は、アルミニウムの含有量が10~35原子%であるTiAlN層であることが好ましい。

【0013】前記反応性金属がチタンであり、該チタンのソースガスはTiCl₄、TDMAT及びTDEATからなる群より選択されることが好ましい。

【0014】前記アルミニウムのソースガスは、TMA、TEA、TIBA及びAlCl_xからなる群より選択されることが好ましい。

【0015】前記窒素のソースガスは、N₂またはNH₃であることが好ましい。

【0016】前記ソースガスをパージするためのパージ

ガスは、前記金属層形成中、連続的に注入されることができる。前記ソースガスをパージするためのパージガスは、前記金属層形成中、前記ソースガスが注入されない時に注入されるようにパルス型形態で注入してもよい。

【0017】また本発明は、半導体基板上に、コンタクトホールを備えた絶縁膜と、前記コンタクトホールの底面上に形成された導電性物質膜と、前記コンタクトホール内部の導電性物質膜上部に形成された下部電極と、前記下部電極上に形成された高誘電膜と、前記高誘電膜上部に形成された上部電極とを含むキャパシタを備えた半導体素子であって、前記コンタクトホール内部の導電性物質膜と前記下部電極との間に、反応性金属Aからなる原子層、窒素Nからなる原子層、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するためのアルミニウムBからなる原子層が原子層蒸着法によって交互に積層されたA-B-N構造の障壁金属層を備えてなり、前記障壁金属層の組成比は前記各原子層の積層回数によって調節されてなることを特徴とする半導体素子である。

【0018】前記反応性金属は、チタン、タンタル、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン及びニオブからなる群より選択されることが好ましい。

【0019】前記アルミニウムからなる原子層の積層回数を調節することによって前記障壁金属層の電気伝導度及び抵抗が調節されてなることが好ましい。

【0020】前記障壁金属層がTiAlNであって、アルミニウムの組成比を大きくすることにより、前記障壁金属層の比抵抗が増加されてなることが好ましい。

【0021】前記障壁金属層がTiAlNであって、前記障壁金属層中のアルミニウムの含有量は10～35原子%であることが好ましい。

【0022】また本発明は、半導体基板上部に形成された下部電極と、前記下部電極上に形成された高誘電膜と、前記高誘電膜上部に形成された上部電極とを備えたキャパシタを含む半導体素子であって、前記下部電極は、反応性金属Aからなる原子層、窒素Nからなる原子層、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素Bからなる原子層が原子層蒸着法によって交互に積層されたA-B-N構造の窒素化合物からなり、前記下部電極の組成比は前記各原子層の積層回数によって調節されてなることを特徴とする半導体素子である。

【0023】前記上部電極は、反応性金属Aからなる原子層、窒素Nからなる原子層、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素Bからなる原子層が原子層蒸着法によって交互に積層されたA-B-N構造の窒素化合物からなり、前記上部電極の組成比は前記各原子層の積層回数によって調節されてなることが好ましい。

【0024】前記反応性金属はチタン、タンタル、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン及び

ニオブからなる群より選択されることが好ましい。

【0025】前記非晶質結合用元素は、ケイ素またはホウ素であることが好ましい。

【0026】前記非晶質結合用元素はアルミニウムであることが好ましい。

【0027】前記非晶質結合用元素からなる原子層の積層回数を調節することによって前記下部電極の電気伝導度及び抵抗が決定されてなることが好ましい。

【0028】また本発明は、半導体基板上に反応性金属A、窒素N、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素Bの各ソースガスをパルス形態で交互に供給して前記半導体基板上に化学吸着させる際に前記各ソースガスの注入回数を調節することによって、組成比が調節されたA-B-N構造の金属層を形成する段階と、前記金属層上に酸素拡散防止層を形成する段階と、前記金属層を形成する段階及び前記酸素拡散防止層を形成する段階を繰り返して前記金属層及び酸素拡散防止層が複数回積層された多重金属層を形成する段階とを含んでなることを特徴とする原子層蒸着法を利用した金属層形成方法である。

【0029】前記酸素拡散防止層は、前記金属層が形成された半導体基板上に金属元素及び酸素のソースガスをパルス形態で交互に供給して形成することが好ましい。

【0030】前記酸素拡散防止層を形成する段階は、原子層蒸着法により前記金属層上に酸素が含まれた物質層を形成する段階と、前記金属層及び物質層が形成された半導体基板を熱処理する段階とを含むことが好ましい。

【0031】前記反応性金属Aはチタン、タンタル、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン及びニオブからなる群より選択されることが好ましい。

【0032】前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素は、アルミニウム、ケイ素及びホウ素からなる群より選択されることが好ましい。

【0033】前記非晶質結合用元素のソースガスの注入回数を調節することによって前記金属層の電気伝導度及び抵抗を調節することが好ましい。

【0034】前記反応性金属がチタンであって、該チタンのソースガスは、TiCl₄、TDMAT及びTDEATからなる群より選択されることが好ましい。

【0035】前記非晶質結合用元素がアルミニウムであって、該アルミニウムのソースガスは、TMA、TEA、TIBA及びAlCl₃からなる群より選択されることが好ましい。

【0036】前記窒素のソースガスとしてN₂またはNH₃を用いることが好ましい。

【0037】前記酸素拡散防止層は、アルミニウム酸化膜で形成することが好ましい。

【0038】また本発明は、半導体基板上にコンタクトホールを備えた絶縁膜と、前記コンタクトホールの底面

上に形成された導電性物質膜と、前記コンタクトホール内部の導電性物質膜上部に形成された下部電極と、前記下部電極上に形成された高誘電膜と、前記高誘電膜上部に形成された上部電極とを含むキャパシタを備えた半導体素子であって、前記コンタクトホール内部の導電性物質膜と前記下部電極との間に、反応性金属Aからなる原子層、窒素Nからなる原子層、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素Bからなる原子層が原子層蒸着法によって交互に積層されたA-B-N構造の金属層と、酸素拡散防止層とが複数回積層された障壁金属層とが形成されてなることを特徴とする半導体素子である。

【0039】前記酸素拡散防止層上に酸素が含まれた物質層がさらに形成されてなることが好ましい。

【0040】前記反応性金属は、チタン、タンタル、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン及びニオブからなる群より選択されることが好ましい。

【0041】前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素Bは、アルミニウム、ケイ素及びホウ素からなる群より選択されることが好ましい。

【0042】前記非晶質結合用元素による原子層の積層回数の比率によって前記障壁金属層の電気伝導度及び抵抗が調節されてなることが好ましい。

【0043】前記酸素拡散防止層は、アルミニウム酸化膜であることが好ましい。

【0044】

【発明の実施の形態】以下、添付した図面を参照しながら本発明をより詳細に説明する。

【0045】＜本発明の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法の第1態様＞まず、本発明の原子層蒸着法を簡単に説明する。本発明において原子層蒸着法とは、反応物質をチャンパー内に順次注入し、順次除去する方式によって、半導体基板上に複数の原子層を順次蒸着する方法である。このような原子層蒸着法は、化学気相蒸着法(CVD)のような化学反応を用いる蒸着法であるが、各々のガスを同時に注入してチャンパー内で混合せず、ガスを一種ずつパルス形態で流す点でCVDと区別される。例えば、ガスAとガスBとを用いる場合、まずガスAを注入して基板上にガスA分子を化学吸着させAの原子層を形成する。チャンパーに残留するガスAは、アルゴンや窒素のような不活性ガスでパージする。その後、ガスBを注入して化学吸着させることによってAの原子層上にBの原子層を形成する。前記Aの原子層とBの原子層との間の反応は化学吸着されたA原子層の表面でのみ起きる。このためにいかなる形態を有した表面であっても優れたステップカバレッジが得られる。AとBとの反応後、チャンパーに残存するガスB及び副生成物をパージする。ガスAとガスBとの注入による原子層蒸着を繰り返すことによって、薄膜の厚さを原子層単位で調節

することができる。

【0046】次に、本発明の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法の第1態様を説明する。すなわち、半導体基板上に反応性金属A、窒素N、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するためのアルミニウムBの各ソースガスを注入して前記半導体基板上に前記ソースガスを化学吸着させることによって複数の原子層を積層させるA-B-N構造の金属層形成方法であって、前記各ソースガスをパルス形態で交互に注入することによって各原子層が交互に積層されるようにし、前記各ソースガスの注入回数を調節して前記金属層の組成比を調節することを特徴とする原子層蒸着法を利用した金属層形成方法である。前記金属層は、複数の原子層がA-B-N構造で積層している構造である。ここで、前記Aは反応性金属であり、前記Nは窒素であり、前記Bは非晶質結合用元素である。前記反応性金属は、遷移金属であり、チタン、タンタル、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン、ニオブなどを用いることが好ましい。前記非晶質結合用元素はアルミニウム、ケイ素、ホウ素などを用いることが好ましく、前記反応性金属を構成する元素を利用することもできる。前記非晶質結合用元素とは、前記反応性金属と窒素との結合を阻害して、前記金属層を非晶質にする役割を果たす元素をいう。また、前記非晶質結合用元素は、後続の熱処理工程でA-B-N構造の金属層が結晶化することを妨げる役割も果たす。なお、本発明においてA-B-N構造とは、この順序に積層した金属層のみを指すものではなく、A、B、Nが所望の順序に積層された構造を指すものである。

【0047】本発明の金属層の代表的な例としてTiAlN膜を挙げることができる。チタンと用いる際のチタンのソースガスとしては、 $TiCl_4$ 、TDMAT (Tetrakis Dimethyl Amino Titanium)、およびTDEAT (Tetrakis Diethyl Amino Titanium) からなる群より選択されるいずれか一つを用いることが好ましい。アルミニウムを用いる際のアルミニウムのソースガスとしては、TMA (Trimethyl Aluminum)、TEA (Triethyl Aluminum)、TIBA (Tri-Isobutyl Aluminum)、および $AlCl_x$ (xは任意) からなる群より選択されるいずれか一つを用いることが好ましい。窒素Nのソースガスとしては、 N_2 、または NH_3 を用いることが好ましい。

【0048】たとえばTiAlN膜を形成する場合、まず、半導体基板を原子層蒸着チャンパー内にローディングする。続いて、ガス供給器からガス供給管などを通して原子層蒸着チャンパー内に前記金属層を構成する3種元素、すなわち、反応性金属チタン、窒素、およびアルミニウムのソースガスを供給する。各ソースガスの供給

にあたり、各ソースガスをパルス形態で交互に注入することによって半導体基板上にTi原子層、N原子層、およびアルミニウム原子層を交互に積層させることができる。このとき、前記各ソースガスの注入順序及び／又は注入回数を適切に調節することによって、チタン、N、アルミニウムからなる金属層の組成比を適切に調整することができる。特に、前記非晶質結合用元素アルミニウムからなる原子層の積層回数（注入回数）の比率を変化させて前記金属層の組成比を調節することで、より効果的に電気伝導度及び抵抗を調節することができる。

【0049】以下、チタン、N、アルミニウムの組成金属層を作製する際の組成比調節方法を説明する。

【0050】図1及び図2は、本発明の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法におけるソースガス及びパージガスの注入方法の一例を示すグラフである。

【0051】図1及び図2に示すように、TiCl₄、TMA、NH₃をTiCl₄-TMA-TiCl₄-NH₃のサイクルで繰り返ししながら注入することによって、チタンリッチなTiAlN層を形成することができる。蒸着時の基板温度は、300～700℃が望ましく、チャンパー内圧力は0.1～10 Torr（約13～1300 Pa）、前記ソースガスが注入されるパルスオン時間は0.1～10秒が適当である。

【0052】図1は前記ソースガスの注入中にパージガスをオンオフなしに連続的に注入してパージ作業を実施する場合であり、図2は前記ソースガスを注入されない間（すなわち、一のソースガスの注入を停止し、次のソースガスの注入を開始するまでの間）にパージガスをパルス形態で注入してパージ作業を実施する場合である。この際パージガスとしてはAr、N₂、Heなどのガス

を用いることができる。

【0053】図3及び図4は、本発明の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法におけるソースガス及びパージガスの注入方法の他の例を示すグラフである。

【0054】図3及び図4に示すように、TiCl₄、TMA、NH₃をTiCl₄-NH₃-TMA-NH₃のサイクルで繰り返ししながら注入してTMAのパルスオン時間がTiCl₄のパルスオン時間より長くすることによりアルミニウムリッチなTiAlN層を形成することができる。前記蒸着時チャンパー条件は、図1及び図2の場合と同様である。すなわち、基板温度は、300～700℃が望ましく、チャンパー内圧力は0.1～10 Torr（約13～1300 Pa）、前記ソースガスが注入されるパルスオン時間は0.1～10秒が適当である。

【0055】図3は前記ソースガスの注入中にパージガスをオンオフなしに連続的に注入してパージ作業を実施する場合であり、図4は前記ソースガスが注入されない間（すなわち、一のソースガスの注入を停止し、次のソースガスの注入を開始するまでの間）にパージガスをパルス形態で注入してパージ作業を実施する場合である。この際パージガスとしてはAr、N₂、Heなどのガスが用いられる。

【0056】前記した組成の調節方法を利用して各ソースガスの注入回数を適切に調節することによって金属層における原子の蒸着比を適切に調節でき、金属層はその蒸着比によって、例えば表1に示すように伝導度及び抵抗が異なるものとなる。

【0057】

【表1】

	試料1	試料2	試料3
Ti(原子%)	35%	24%	21%
Al(原子%)	15%	28%	31%
N(原子%)	30%	35%	35%
C(原子%)	17%	10%	8%
Cl(原子%)	3%	3%	3%
Ti:Al	1:0.43	1:1.1	1:1.48
比抵抗ρ(μΩ・cm)	589	3701	9161

【0058】表1に示すように、TiAlN層の組成でチタンに対するアルミニウムの含有量が増えることによってTiAlN層の比抵抗が増加することが分かる。比抵抗ρは、電気伝導度の逆数に比例するので、比抵抗が増えれば電気伝導度は減少する。つまり、TiAlN層の用途によって適切な電気伝導度及び抵抗値を有するように適切に形成することができる。

【0059】図5は、TiAlN層においてTiN+AlNに対するAlNの組成比とTiAlN層の比抵抗値

の変化を示すグラフである。

【0060】図5に示すように、TiAlN層中のアルミニウム含有量が増加するにしたがってTiAlN層の比抵抗が増加することが分かる。キャパシタの上部電極または下部電極とポリシリコン層との間の障壁金属層として用いられる場合、比抵抗値は素子のパターンによって異なる場合があるが通常300～10000 μΩ・cm程度が適当で、この範囲の比抵抗値を得るにはTiAlN層におけるアルミニウムの含有量は10～35原子

%程度が望ましい。

【0061】図6は、本発明により形成されたTiAlN膜のX線回折(XRD)結果を示すスペクトルである。図6の上側のスペクトルは、チタンリッチなTiAlN膜のXRDであり、下側のグラフはアルミニウムリッチなTiAlN膜のXRDである。図6に示されたように、本発明の方法によって形成されたTiAlN膜は、微小なTiAlNピークが観察されるが全体的に非晶質状態であることが分かる。

【0062】図7は従来のTiN膜及び本発明の方法により作製されたTiAlN膜の表面SEM写真である。図7に示すように本発明のTiAlN膜は、従来のTiN膜に比べて非常に平らな表面を有する。

【0063】図8は、本発明によるTiAlN膜の耐熱性及び耐酸化性を実験するために、酸素雰囲気での熱処理前後のTiAlN膜の面抵抗(R_s)変化を示したグラフである。図8において、Aは熱処理前のTiAlN膜、Bは0.1 Torr (約13 Pa)の酸素雰囲気下で600℃30分間熱処理したTiAlN膜、Cは0.1 Torr (約13 Pa)の酸素雰囲気下、700℃で30分間熱処理したTiAlN膜を示す。

【0064】図8に示すように、0.1 Torr (約13 Pa)の酸素雰囲気下、600℃で30分間熱処理された250 ÅのTiAlN膜の R_s は、熱処理前のTiAlN膜の R_s と比較してたいして変わらない。すなわち、優れた耐熱性及び耐酸化性を有する。このようにTiAlN膜の耐熱性及び耐酸化性が良い理由は、熱処理時TiAlN膜内のアルミニウムが表面に移動してTiAlN膜表面上に酸化膜、すなわち Al_2O_3 膜を形成して酸素の拡散を防止するためである。

【0065】前記のように本発明の金属膜は、耐熱性及び耐酸化性が高く、各々の原子層を蒸着して形成するので非常にコンパクトな領域でもステップカバレッジが優秀で、各々の原子層を順序どおり吸着して形成するのでCVD法に比べて組成比の調節が容易で組成の再現性が優れた特性を有する。

【0066】以下に、前記した原子層蒸着法を利用して形成された金属層を障壁金属層として備えたトレンチ型キャパシタ及びその製造方法、前記金属層を上部電極として備えたシリンダ型キャパシタ及びその製造方法、及び前記金属層を下部電極として備えたトレンチ型キャパシタ及びその製造方法を実施の形態1～3で詳細に説明する。

【0067】＜実施の形態1＞実施の形態1では図9～図12を参照して、原子層蒸着法を利用して形成された金属層を障壁金属層として採り入れたトレンチ型キャパシタを備えた半導体素子、すなわち半導体基板上に、コンタクトホールを備えた絶縁膜と、前記コンタクトホールの底面上に形成された導電性物質膜と、前記コンタクトホール内部の導電性物質膜上部に形成された下部電極

と、前記下部電極上に形成された高誘電膜と、前記高誘電膜上部に形成された上部電極とを含むキャパシタを備えた半導体素子であって、前記コンタクトホール内部の導電性物質膜と前記下部電極との間に、反応性金属Aからなる原子層、窒素Nからなる原子層、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するためのアルミニウムBからなる原子層が原子層蒸着法によって交互に積層されたA-B-N構造の障壁金属層を備えてなり、前記障壁金属層の組成比は前記各原子層の積層回数によって調節されてなることを特徴とする半導体素子に関して説明する。

【0068】図9に示すように、半導体基板104上にシリコン酸化膜(SiO_2)からなる絶縁層110を形成する。続いて、前記絶縁層110をフォトエッチングしてコンタクトホールを形成する。

【0069】図10に示すように、トレンチ型キャパシタを形成するにあたり、前記コンタクトホール内部には必要なキャパシタンスに応じて、ポリシリコンを埋め込まなくてもよく、所定の深さまで一部分埋め込むこともできる。一部分埋め込む時は、コンタクトホール内にポリシリコンを埋め込んだ後に、ウェットエッチングまたは化学的機械的研磨とウェットエッチングを併用してコンタクトホールの下部に所定の深さまでポリシリコン膜112を残すことができる。

【0070】図11に示すように前記ポリシリコン膜112および絶縁層110で形成されたトレンチ表面に、耐熱性及び耐酸化性が向上した障壁金属層114を形成する。前記障壁金属層114は、反応性金属A、窒素N、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素Bが原子層蒸着法によって交互に積層された状態に作製された導電層である。上述したように前記反応性金属は、チタン、タンタル、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン、ニオブなどを用いることが好ましく、前記非晶質結合用元素はアルミニウム、ケイ素、ホウ素などを用いることが好ましい。前記非晶質結合用元素は、前記反応性金属と窒素との結合を阻害して前記金属層を非晶質にする役割をする。

【0071】前記障壁金属層としては、反応性金属チタン、窒素、並びに非晶質結合用元素の各ソースガス、 $TiCl_4$ 、 NH_3 、TMAをパルス形態で供給して前記ポリシリコン膜112上に前記ソースガスを化学的に吸着させることにより作製された複数の原子層からなるTiAlN層などが挙げられる。このTiAlN層は、所望の順序に各ソースガスを交互に供給することにより、供給される各ソースガスに対応する原子層が交互に積層された構成を有する。前記TiAlN層は、上述したように耐熱性及び耐酸化性が良い。そして、前記各ソースガスの注入回数(各原子層の積層回数)を適切に調節することによって前記障壁金属層114を構成するチタン、

アルミニウム、及びNの各組成比を調節することができる。前記各組成比を調節することによって所望の電気伝導度及び抵抗を有する障壁金属層を得ることができる。特に、アルミニウムからなる原子層の積層回数を調節することにより、金属層の電気伝導度および抵抗を調節することができる。より具体的には、アルミニウムの組成比を増加させることによって、障壁金属層の比抵抗を増加させることができる。

【0072】組成の調節や好適なソースガスは、図1～図4を参照として説明した例を適用することができ、原子層の蒸着時蒸着条件も同様に適用できる。ページ操作も、図1及び図3のように前記ソースガスの注入中にページガスをオンオフなしに連続的に続けて注入してページ作業を実施してもよく、図2及び図4のように前記ソースガスを注入する間にページガスをパルス形態で注入してページ作業を実施してもよい。この時ページガスとしてはAr、N₂、Heなどのガスが用いられる。

【0073】前記ポリシリコン膜112を含んだ絶縁層110上部にTiAlN層等の金属層を形成した後、前記コンタクトホール外部に蒸着された金属層部分をウェットエッチングや化学的機械的研磨でエッチバックして取り除くことによってコンタクトホール内部にのみ形成された障壁金属層114を完成させることができる。本発明の原子層蒸着法を利用した障壁金属層114は、従来の障壁金属層と異なり、厚さの調節が自在で、また、組成の正確な調節が容易である。具体的には、TiAlNを障壁金属層として用いた場合には、アルミニウムの組成比を大きくすることによって障壁金属層の比抵抗を調節できる。障壁金属層の比抵抗値は、300～10000μΩ・cm程度が適当であり、TiAlN層を障壁金属層として用いた場合には、障壁金属層中のアルミニウムの含有量は10～35原子%程度になるようにアルミニウムの組成を調節することが好ましい。このようにアルミニウムからなる原子層の積層回数を調節することによって障壁金属層の電気伝導度および抵抗を調節することができる。

【0074】続いて図12に示すように、製造物上部に銅、アルミニウム、タングステン等のような金属からなるトレンチ型下部電極116を形成する。下部電極116が銅のように拡散しやすい金属である場合には、障壁金属層114は拡散防止に特に有用である。

【0075】次に、誘電定数が大きいタンタル酸化膜(Ta₂O₅)、またはPZT((Pb, Zr)TiO₃)、BST((Ba, Sr)TiO₃)、STO(SrTiO₃)等のような強誘電体を用いて、前記トレンチ型下部電極層116上に誘電膜118を形成し、その上部に上部電極120を順に形成する。

【0076】<実施の形態2>実施の形態2では図13～図17を参照として、原子層蒸着法を利用して形成された金属層を上部電極に採り入れたシリンダ型キャパシ

タを含む半導体素子、すなわち半導体基板上部に形成された下部電極と、前記下部電極上に形成された高誘電膜と、前記高誘電膜上部に形成された上部電極とを備えたキャパシタを含む半導体素子であって、前記上部電極は、反応性金属Aからなる原子層、窒素Nからなる原子層、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素Bからなる原子層が原子層蒸着法によって交互に積層されたA-B-N構造の窒素化合物からなり、前記上部電極の組成比は前記各原子層の積層回数によって調節されてなる半導体素子について説明する。

【0077】図13に示すように、半導体基板104上にシリコン酸化膜(SiO₂)からなる絶縁層210を形成する。続いて、前記絶縁層210内にフォトリソエッチング工程を利用してコンタクトホールを形成する。

【0078】図14に示すように、前記コンタクトホールの内部を導電性物質で埋め込んでプラグ(ポリシリコン膜)212を形成する。例えばドーパされたポリシリコンで埋め込んでポリプラグを形成することができる。

【0079】図15に示すように、前記プラグ(ポリシリコン膜)212を含んだ絶縁層210上部にフォトリソパターンの(図示せず)を利用してアルミニウム、タングステン等のような金属からなるシリンダ型下部電極214を形成する。前記シリンダ型下部電極214及びプラグ(ポリシリコン膜)212間には、後の熱処理工程時にポリプラグの酸化を防止するためのTiN、Ta₂Nなどを利用した障壁金属層216を形成する。下部電極214が銅のように拡散しやすい金属である場合には三元系金属層、例えばTiSiN、TaSiN、TiAlN等からなる障壁金属層216を用いると拡散防止に特に有用である。

【0080】図16に示すように、誘電定数が大きいタンタル酸化膜(Ta₂O₅)またはPZT((Pb, Zr)TiO₃)、BST((Ba, Sr)TiO₃)、STO(SrTiO₃)等のような強誘電体を用いて、前記シリンダ型下部電極214上にシリンダ型の誘電膜218を形成する。

【0081】図17に示すように、前記誘電膜218上部に上部電極220を形成する。前記上部電極220は、反応性金属A、窒素N、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素Bが原子層蒸着法によって交互に積層された導電層である。前記上部電極220の組成比は各原子層の積層回数によって調節され、前記上部電極中の非晶質結合用元素からなる原子層の積層回数を調節することによって上部電極220の電気伝導度及び抵抗を適宜調節できる。前記反応性金属としては、チタン、タンタル、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン、ニオブなどが挙げられる。前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素としては、アルミニ

ウム、ケイ素、ホウ素などが挙げられる。

【0082】本実施の形態では前記上部電極220をTiAlN層で形成することが好ましい。前記金属層がTiAlN層の場合、チタンソースガスは、 $TiCl_4$ 、TDMAT、およびTDEATからなる群より選択でき、アルミニウムソースガスはTMA、TEA、TIBA、および $AlCl_x$ （xは任意）からなる群より選択でき、窒素ソースガスは N_2 または NH_3 を用いることができる。

【0083】前記上部電極220作製の具体例としては、次のような方法が挙げられる。すなわち、原子層蒸着チャンパー内への前記三元系窒素化合物の各ソースガスの供給時、各ソースガスをパルス形態で交互に注入することによって半導体基板104上の高誘電膜218上部に各原子層を積層して形成する。

【0084】例えば前記上部電極220としてTiAlN層を用いる際には、反応性金属チタン、窒素、並びに非晶質結合用元素の各ソースガス、例えば、 $TiCl_4$ 、 NH_3 、TMAをパルス形態で供給して前記高誘電膜218上に前記ソースガスを化学的に吸着させることにより作製することができる。このとき、前記上部電極220は、所望の順序に各ソースガスを交互に供給することにより、供給される各ソースガスに対応する原子層が交互に積層された構成を有する。このため、前記各ソースガスの注入回数を適切に調節することによって前記上部電極220を構成するチタン、アルミニウム、及び窒素の各組成比を適切に決定でき、所望する電気伝導度及び抵抗を調節することができる。

【0085】組成の調節の例は、図1～図4を参照として前記で説明した例が適用することができ、原子層の蒸着時蒸着条件も同様に適用できる。

【0086】パージ作業も、図1および図3のように前記ソースガスの注入中にパージガスをオンオフなしに連続的に注入してパージ作業を遂行してもよく、図2及び図4のように前記ソースガスの注入パルス間にパージガスによるパージ作業を遂行してもよい。この時パージガスとしてはAr、 N_2 、Heなどのガスが用いられる。

【0087】本実施の形態におけるシリンドラ型キャパシタにおいては、複雑な構成を有する上部電極を蒸着する時にも上部電極のステップカバレッジが非常に優秀で、誘電定数も高く、電気的信頼性にも優れたキャパシタを製造できる。

【0088】上述したように本実施の形態では上部電極形成時、個々の原子層が順番に吸着されて形成されるので、CVD法に比べて組成比の調節が容易で、組成の再現性も優れる。すなわち、上部電極を構成する各ソースガスのパルス注入順序及び回数を調節するだけで上部電極の組成を容易に調節でき、上部電極の電気伝導度及び抵抗を必要な程度に非常に容易に調節できる。また、組成の再現性も優れたものとなる。

【0089】＜実施の形態3＞本実施の形態3では図18～図22を参照して、原子層蒸着法を利用して形成された金属層を下部電極として採り入れたトレンチ型キャパシタを含む半導体素子、すなわち半導体基板上部に形成された下部電極と、前記下部電極上に形成された高誘電膜と、前記高誘電膜上部に形成された上部電極とを備えたキャパシタを含む半導体素子であって、前記下部電極は、反応性金属Aからなる原子層、窒素Nからなる原子層、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素Bからなる原子層が原子層蒸着法によって交互に積層されたA-B-N構造の窒素化合物からなり、前記下部電極の組成比は前記各原子層の積層回数によって調節されてなることを特徴とする半導体素子に関して説明する。

【0090】図18に示すように、半導体基板104上にシリコン酸化膜(SiO_2)からなる絶縁層310を形成する。続いて、前記絶縁層310内にフォトリソエッチング工程を利用してコンタクトホールを形成する。

【0091】図19に示すように、トレンチ型キャパシタを形成するにあたり前記コンタクトホールの内部は必要なキャパシタンスに応じて、埋め込まなくてもよく、所定の深さまで一部分埋め込むこともできる。一部分埋め込む時は、コンタクトホール内にポリシリコンを埋め込んだ後に、ウェットエッチングまたは化学的機械的研磨とウェットエッチングを併用してコンタクトホールの下部に所定の高さまでポリシリコン膜312を残す。

【0092】図20に示すように前記ポリシリコン膜312および絶縁層310で形成されたトレンチ表面に下部電極314を形成する。前記下部電極314は、実施の形態2の上部電極220と類似の方法で形成することができる。

【0093】すなわち、前記下部電極314は、反応性金属A、窒素N、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素Bが原子層蒸着法によって交互に積層された導電層である。前記下部電極314の各原子層の組成比は各原子層の積層回数によって決定され、前記各原子層中に含まれる非晶質結合用元素を含む原子層の積層回数の比率によって下部電極の電気伝導度及び抵抗を適切に決定できる。

【0094】前記反応性金属及び窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素を構成する物質は実施の形態2の場合と同様である。

【0095】本実施の形態で前記下部電極314は、実施の形態2の上部電極220と同様にTiAlN層で形成することが好ましく、ソースガスとしては、チタンソースガスは $TiCl_4$ 、TDMAT、およびTDEATからなる群より選択され、アルミニウムソースガスはTMA、TEA、TIBA、および $AlCl_x$ （xは任意）からなる群より選択される、そして窒素のソースガスとしては N_2 または NH_3 であることが好ましい。

【0096】下部電極314は、前記実施の形態2の上部電極220と同様の形成方法によって形成される。

【0097】前記下部電極314としてTiAlN層を構成する場合は、反応性金属チタン、窒素、並びに非晶質結合用元素の各ソースガス、 $TiCl_4$ 、 NH_3 、TMAをパルス形態で供給して前記ポリシリコン膜312及び絶縁層310上に前記ソースガスを化学的に吸着させて複数の原子層を構成することができる。

【0098】また前記下部電極314は、各ソースガスを順番に交互に供給することにより、対応する原子層が交互に配列された構成を有する。前記各ソースガスの注入回数を適切に調節することによって前記下部電極314を構成するチタン、アルミニウム、及び窒素の各組成比を適切に決定して、必要な電気伝導度及び抵抗を適切に決定することができる。

【0099】組成の調節の例は、図1～図4を参照して前記で説明した例を適用することができ、原子層の蒸着時蒸着条件も同様に適用できる。反応性金属、並びに反応性金属および窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素は、実施の形態2で述べたものと同様のものが適用できる。

【0100】ページ作業も、図1及び図3のように前記ソースガスの注入中にページガスをオンオフなしに連続的に続けて注入してページ作業を遂行してもよく、図2及び図4のように前記ソースガスの注入パルス間にページガスによるページ作業を遂行してもよい。この時ページガスとしてはAr、 N_2 、Heなどのガスが用いられる。

【0101】前記のように所定の回数の原子層を蒸着した後、フォトレジストパターン等のようなマスクを利用して必要なパターンの下部電極314を形成する。

【0102】図21に示すように、誘電定数が大きいタンタル酸化膜(Ta_2O_5)またはPZT($(Pb, Zr)TiO_3$)、BST($(Ba, Sr)TiO_3$)、STO($SrTiO_3$)等のような強誘電体を用いて、前記トレンチ型下部電極314を包むトレンチ型の誘電膜318を形成する。

【0103】図22に示すように、前記高誘電膜318上部に上部電極320を形成する。前記上部電極320は、熱処理工程時に下部にある高誘電膜318による酸化を防止するためにTiN、Ta₂Nなどを利用して障壁層の役割をする金属層320aを形成して、その上部にポリシリコン層320bを形成することもできる。

【0104】前記上部電極320は、前記金属層320a及びポリシリコン層320bで形成する代わりに、反応性金属A、窒素N、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止する非晶質結合用元素Bからなる金属層、例えばTiAlN層で形成することもできる。この時、トレンチ型の高誘電膜318に対するステップカバレッジを優れたものとするために、上部電極320形成

時、前記下部電極314形成時と同様に原子層蒸着法を利用して形成することが望ましい。

【0105】前記のように下部電極314を原子層蒸着法によって形成されたTiAlN層で構成すれば、前記TiAlN層の高い耐熱性及び耐酸化性により障壁金属層としての役割が十分に果たされるため、下部電極314下に接するポリシリコン膜312または半導体基板104との間に障壁層を別途に形成する必要がなく、工程を単純化することができる。

【0106】また、下部電極314形成にあたっては個々の原子層を蒸着して形成するので、非常にコンパクトな領域でもステップカバレッジが優秀なものとなる。したがって、本実施の形態におけるトレンチ型キャパシタの場合のように縦横比が高い複雑な構成の下部電極を蒸着する時にも下部電極のステップカバレッジが非常に優秀で、誘電定数が高く、また電氣的信頼性に優れたキャパシタを製造できる。

【0107】さらに、下部電極形成時、個々の原子層を順番に吸着して形成するのでCVD法に比べて組成比の調節が容易で組成の再現性が優れる。すなわち、下部電極を構成する各ソースガスのパルス注入順序及び回数を調節するだけで、上部電極の組成を容易に調節できるようになり、下部電極の電気伝導度及び抵抗を必要な程度に非常に容易に調節できる。また、組成の再現性も優れたものとなる。

【0108】<本発明の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法の第2態様>続いて、本発明にかかる金属層形成方法の第2態様、すなわち、半導体基板上に反応性金属A、窒素N、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素Bの各ソースガスをパルス形態で交互に供給して前記半導体基板上に化学吸着させる際に前記各ソースガスの注入回数を調節することによって、組成比が調節されたA-B-N構造の金属層を形成する段階と、前記金属層上に酸素拡散防止層を形成する段階と、前記金属層を形成する段階及び前記酸素拡散防止層を形成する段階を繰り返して前記金属層及び酸素拡散防止層が複数回積層された多重金属層を形成する段階とを含んでなることを特徴とする原子層蒸着法を利用した金属層形成方法について説明する。

【0109】図23は、本発明の第2態様にかかる原子層蒸着法を利用した金属層の断面図であり、図24は図23の酸素拡散防止層形成時における原子層蒸着のためのソースガス及びページガスの注入方法の例を示すグラフである。

【0110】図23に示すように、本発明の第2態様にかかる原子層蒸着法を利用した金属層は多重金属層405である。前記多重金属層405は、金属層401と酸素拡散防止層403とが複数回積層された構造からなる。前記金属層401と酸素拡散防止層403とは原子層蒸着装置を利用してインサイチュで形成することが好

ましい。前記酸素拡散防止層403は、電子の流れが阻害されないように薄く、例えば5~15Åの厚さで形成することが好ましい。

【0111】具体的には、前記金属層401は、第1態様の金属層形成方法で説明したものと同様の方法によって形成される。すなわち、前記金属層401は、反応性金属A、窒素N、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素Bが原子層蒸着法によって交互に積層された状態に配列されたA-B-N構造に形成される。より具体的には、前記金属層401は、半導体基板（図示せず）上に反応性金属A、窒素N、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素Bの各ソースガスをパルス形態で交互に順序を定めて供給し、前記各ソースガスの注入回数を調節して供給することによって組成比を調節して前記半導体基板上に化学吸着して、A-B-N構造に形成される。

【0112】前記反応性金属Aは、チタン、タンタル、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン、ニオブなどを用いることが好ましく、前記非晶質結合用元素Bはアルミニウム、ケイ素、ホウ素などを用いることが好ましい。前記金属層401の形成時の工程条件、例えば蒸着温度、ソースガス等は金属層形成方法の第1態様と同様に調節することが好ましい。本態様では前記金属層401をTiAlN層で形成することが好ましい。チタンのソースガスとしては、TiCl₄、TD MAT、TDEATなどが好ましく、アルミニウムのソースガスとしては、TMA、TEA、TIBA、AlCl_x（xは任意）などが好ましく、窒素のソースガスとしては、N₂、NH₃などが好ましい。前記の実施形態同様に、ソースガスの注入回数を調節することによって金属層の電気伝導度および抵抗を調節することができ、特に非晶質結合用元素のソースガスを調製することが好ましい。

【0113】次に、前記金属層401上に酸素拡散防止層403を形成する。このとき原子層蒸着法を利用して酸素拡散防止層を形成することが好ましい。前記酸素拡散防止層403は、外部から拡散する酸素の浸透を防止しうる。前記酸素拡散防止層403は、前記金属元素、例えばアルミニウムソース及び酸素のソースガスを図24のようにパルス形態で交互に供給して前記金属層401上に酸素拡散防止層を形成することが好ましい。本態様では前記酸素拡散防止層403としてアルミニウム酸化膜などを利用することが好ましい。前記アルミニウム酸化膜形成時のアルミニウムソースガスはTMA、TEA、TIBAまたはAlCl_x（xは任意）を、前記酸素ソースガスとしてはO₂、N₂Oを、パージガスとしてはAr、N₂、Heなどのガスを利用することが好ましい。

【0114】このような金属層を形成する工程と、酸素

拡散防止層を形成する工程を繰り返すことによって形成される多重金属層405は、第1態様で説明したように耐熱性及び耐酸化性に優れる金属層401内部（各金属層401の間）に、酸素拡散防止層403が追加で形成されているため、耐熱性及び耐酸化性をより一層向上させることができる。すなわち、第1態様にかかる金属層は、表面で酸化層が形成されて酸素の拡散を防止し、第2態様にかかる多重金属層405は表面及び内部に酸素拡散防止層403が形成されて酸素の拡散をより効果的に防止する。

【0115】<本発明の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法の第3態様>図25及び図26は、本発明の第3態様にかかる原子層蒸着法を利用した金属層形成方法を説明する断面図である。

【0116】本発明の第3態様にかかる原子層蒸着法を利用した金属層は、図26に示されるように多重金属層507である。ただし、第3態様による多重金属層507は、第2態様と異なり、金属層501、酸素拡散防止層503及び物質層505の3層構造が複数回積層されており、酸素拡散防止層503は後述のように熱処理によって自然に形成される。

【0117】次に、本発明の第3態様にかかる原子層蒸着法を利用した金属層形成方法を説明する。

【0118】図25に示すように、基板（図示せず）上に金属層501を形成する。前記金属層501は、第1態様の金属層形成方法で説明したものと同様に形成される。すなわち、前記金属層501は、反応性金属A、窒素N並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素Bが、原子層蒸着法によって交互に積層された状態に配列されたA-B-N構造に形成される。前記反応性金属Aには、第1態様と同様にチタン、タンタル、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン、ニオブなどが用いられ、前記非晶質結合用元素Bにはアルミニウム、ケイ素、ホウ素などが用いられることが好ましい。前記金属層501の形成時の工程条件、例えば蒸着温度、ソースガス等は第1態様及び第2態様の金属層形成方法と同様に調節される。本態様では前記金属層501をTiAlN層で形成する。

【0119】次に、前記金属層501上に酸素が含まれた物質層505を形成する。前記物質層505は、原子層蒸着法を利用して形成することができ、本態様ではTiON膜で形成することが好ましい。すなわち、原子層蒸着チャンバーにチタン、酸素及び窒素の各ソースガスをパルス形態で交互に順序を定めて供給することによって前記TiON膜を形成する。

【0120】図26に示すように、前記金属層501及び物質層505が形成された半導体基板を熱処理して前記金属層501と物質層505との間に酸素拡散防止層503を形成する。前記酸素拡散防止層503は、前記

金属層501の金属物質と物質層505の酸素とが反応して形成される。例えば、前記金属層501をTiAlN膜で形成して前記物質層505をTiON膜で形成する場合、前記金属層501のアルミニウムが表面に移動して前記物質層505の酸素と反応してアルミニウム酸化膜で酸素拡散防止層503が形成される。第3態様による多重金属層507は、金属層501、酸素拡散防止層503及び物質層505の3層構造が複数回積層された構造をすることができる。

【0121】このように形成される多重金属層507は、第1態様で説明したように耐熱性及び耐酸化性に優れた金属層501内（金属層501と金属層501との間）に、酸素拡散防止層503が追加で形成されるため、耐熱性及び耐酸化性をより一層向上させることができる。

【0122】上記説明した金属層形成方法の第3態様においても、使用されるガス、蒸着温度などの各条件は前述したものを好適に用いることができる。

【0123】＜本発明の第2及び第3態様にかかる原子層蒸着法を利用して形成された金属層を障壁金属層として備えた半導体素子の製造方法＞以下、本発明の第2及び第3態様にかかる原子層蒸着法を利用して形成された金属層を障壁金属層として備えた半導体素子の製造方法を図27及び図28を利用して詳細に説明する。すなわち、製造される半導体素子は、半導体基板上にコンタクトホールを備えた絶縁膜と、前記コンタクトホールの底面上に形成された導電性物質膜と、前記コンタクトホール内部の導電性物質膜上部に形成された下部電極と、前記下部電極上に形成された高誘電膜と、前記高誘電膜上部に形成された上部電極とを含むキャパシタを備えた半導体素子であって、前記コンタクトホール内部の導電性物質膜と前記下部電極との間に、反応性金属Aからなる原子層、窒素Nからなる原子層、並びに前記反応性金属及び前記窒素の結晶化を防止するための非晶質結合用元素Bからなる原子層が原子層蒸着法によって交互に積層されたA-B-N構造の金属層と、酸素拡散防止層とが複数回積層された障壁金属層とが形成されてなることを特徴とする半導体素子である。

【0124】図27に示すように、半導体基板601上にシリコン酸化膜(SiO₂)からなる絶縁層603を形成する。次に、前記絶縁層603内にフォトリソエッチング工程を利用してコンタクトホールを形成する。続いて、前記コンタクトホールの内部の一定高さまでポリシリコンで埋めることにより、導電性物質膜であるプラグ（ポリシリコン膜）605を形成する。前記プラグ（ポリシリコン膜）605は、ポリシリコンを埋め込んだ後に、ウェットエッチングまたは化学的機械的研磨とウェットエッチングを併用してコンタクトホールの下部に所定の高さまでポリシリコン膜を残すことによって形成することができる。

【0125】図28に示すように、前記プラグ（ポリシリコン膜）605が形成された半導体基板601の全面に金属層を形成した後、エッチバックまたは化学的機械的研磨して前記コンタクトホールを埋める障壁金属層607を形成する。前記障壁金属層607は、本発明の第2態様または第3態様による金属層形成方法で形成することができる。すなわち、前記障壁金属層607は、原子層蒸着法を利用して反応性金属A-非晶質結合用元素B-窒素N構造の金属層と酸素拡散防止層（厚さ5～15Å程度）とが複数回、例えば3～10回積層された2層構造の多重金属層で形成したり、A-B-N構造の金属層、酸素拡散防止層及び物質層の3層構造が複数回、例えば3～10回積層された多重金属層で形成することができる。酸素拡散防止層はアルミニウム酸化膜であることが好ましく、ソースガスの注入回数（原子層の積層回数）を調節することによって金属層の電気伝導度および抵抗を調節することができ、特に非晶質結合用元素のソースガスを調製することが好ましい。

【0126】前記反応性金属は、チタン、タンタル、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン、ニオブなどが用いられ、前記非晶質結合用元素はアルミニウム、ケイ素、ホウ素などが用いられることが好ましい。本実施の形態では前記障壁金属層607をTiAlN層で形成して、50～500Åの厚さで形成することが好ましい。障壁金属層607を多重金属層で形成する場合、後続する熱処理工程においてプラグの酸化をより確実に防止することができる。

【0127】次に、前記障壁金属層607が形成された半導体基板601上に下部電極609を形成する。前記下部電極609は、白金(Pt)、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)や、酸化ルテニウム(RuO₂)、酸化イリジウム(IrO₂)を利用して形成することができる。前記下部電極609上に誘電定数が高いタンタル酸化膜(Ta₂O₅)またはPZT((Pb, Zr)TiO₃)、BST((Ba, Sr)TiO₃)、STO(SrTiO₃)等のような強誘電体を用いて誘電膜611を形成する。続けて、前記誘電膜611上部に上部電極613を形成する。前記上部電極613は、前記下部電極609と同様の物質で形成することができる。

【0128】上記説明は、金属層がTiAlN層からなる場合を例に挙げて説明したが、本発明はTiAlN層に限られるものではないことはもちろんである。

【0129】

【発明の効果】上述したように本発明の原子層蒸着法を用いて形成される金属層または多重金属層は、耐熱性及び耐酸化性が高く、各々の原子層を蒸着して形成するので非常にコンパクトな領域でもステップカバレッジが優れ、各々の原子層を順番に吸着して形成するのでCVD法に比べて組成比の調節が容易で組成の再現性に優れた

特性を有する。

【0130】また、本発明の原子層蒸着法を利用して形成される金属層または多重金属層はソースガスの注入回数を適切に決定するだけで所望する組成比に調整することができる。従って、金属層または多重金属層の抵抗及び電気伝導度を非常に容易に調節できる。

【0131】また、本発明の原子層蒸着法を利用して形成される金属層または多重金属層を半導体素子の障壁金属層、下部電極または上部電極に採り入れた際には、上記特性を持たせることができる。特に、本発明の金属層または多重金属層を上部電極に採り入れる場合、上述した効果以外にポリシリコンプラグの酸化を防止でき、下部電極に採り入れる場合は下部電極と基板とが接する面に別途に障壁金属層を形成する必要がないので製造工程が単純になる。また、上部電極または下部電極として採り入れる場合、上部電極または下部電極の組成を容易に調節でき、電気伝導度及び抵抗を容易に調節できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法におけるソースガス及びパージガスの注入方法の一例を示すグラフである。

【図2】 本発明の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法におけるソースガス及びパージガスの注入方法の他の例を示すグラフである。

【図3】 本発明の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法におけるソースガス及びパージガスの注入方法のさらに他の例を示すグラフである。

【図4】 本発明の原子層蒸着法を利用した金属層形成方法におけるソースガス及びパージガスの注入方法のさらに他の例を示すグラフである。

【図5】 $TiAlN$ 層において $TiN+AlN$ に対する AlN の組成比と $TiAlN$ 層の比抵抗値の変化を示すグラフである。

【図6】 本発明により形成された $TiAlN$ 膜のX線回折(XRD)結果を示すスペクトルである。

【図7】 従来の TiN 膜及び本発明の方法により作製された $TiAlN$ 膜の表面SEM写真である。

【図8】 $TiAlN$ 膜の熱処理前後の面抵抗 R_s 変化を示すグラフである。

【図9】 本発明の実施の形態1において、コンタクトホールを形成した状態を示す図である。

【図10】 本発明の実施の形態1において、ポリシリコン膜が形成された状態を示す図である。

【図11】 本発明の実施の形態1において、障壁金属層が形成された状態を示す図である。

【図12】 本発明の実施の形態1において、上部電極が形成された状態を示す図である。

【図13】 本発明の実施の形態2において、コンタクトホールが形成された状態を示す図である。

【図14】 本発明の実施の形態2において、プラグが形成された状態を示す図である。

【図15】 本発明の実施の形態2において、下部電極が形成された状態を示す図である。

【図16】 本発明の実施の形態2において、誘電膜が形成された状態を示す図である。

【図17】 本発明の実施の形態2において、上部電極が形成された状態を示す図である。

【図18】 本発明の実施の形態3において、コンタクトホールが形成された状態を示す図である。

【図19】 本発明の実施の形態3において、ポリシリコン膜が形成された状態を示す図である。

【図20】 本発明の実施の形態3において、下部電極が形成された状態を示す図である。

【図21】 本発明の実施の形態3において、誘電膜が形成された状態を示す図である。

【図22】 本発明の実施の形態3において、上部電極が形成された状態を示す図である。

【図23】 本発明の金属層形成方法の第2態様にかかる原子層蒸着法を利用した金属層の断面図である。

【図24】 本発明の金属層形成方法の第2態様にかかる原子層蒸着法において、ソースガス及びパージガスの注入方法の例を示すグラフである。

【図25】 本発明の金属層形成方法の第3態様にかかる原子層蒸着法において、金属層および物質層が積層された状態を示す図である。

【図26】 本発明の金属層形成方法の第3態様にかかる原子層蒸着法において、酸素拡散防止層が形成された状態を示す図である。

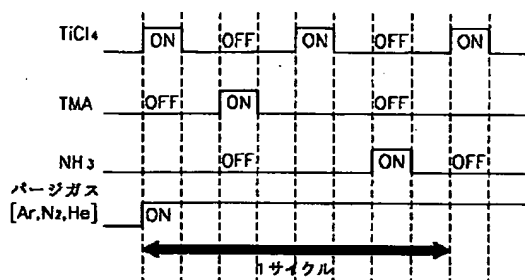
【図27】 本発明の金属層形成方法の第2または第3態様にかかる原子層蒸着法を用いて半導体素子を形成する過程において、ポリシリコン膜が形成された状態を示す図である。

【図28】 本発明の金属層形成方法の第2または第3態様にかかる原子層蒸着法を用いて半導体素子を形成する過程において、上部電極が形成された状態を示す図である。

【符号の説明】

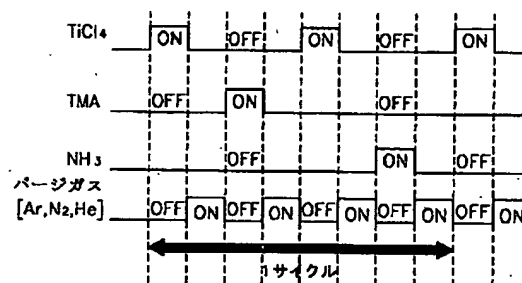
104、601	半導体基板
110、210、310、603	絶縁層
112、212、312、605	ポリシリコン膜
114、216、607	障壁金属層
116、214、314、609	下部電極
118、218、318、611	誘電膜
120、220、320、613	上部電極
401、501、	金属層
403、503	酸素拡散防止層
505	物質層

【図1】

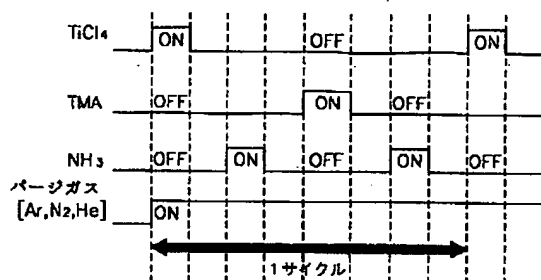


【図3】

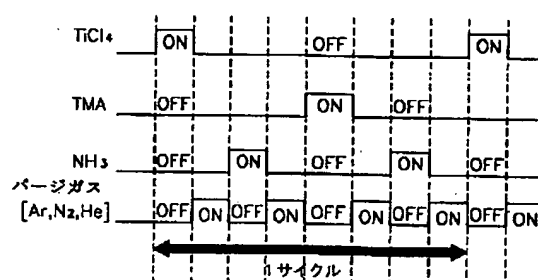
【図2】



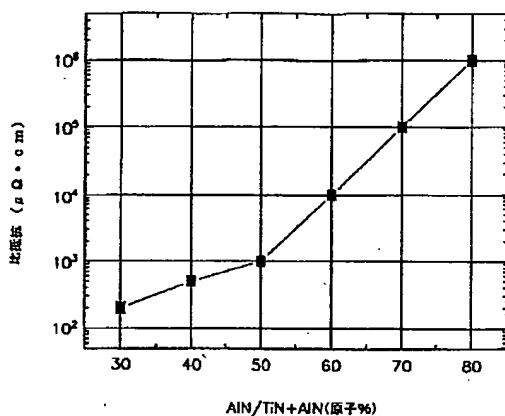
【図4】



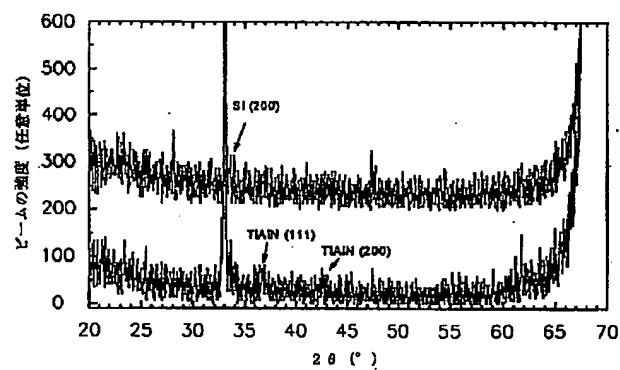
【図5】



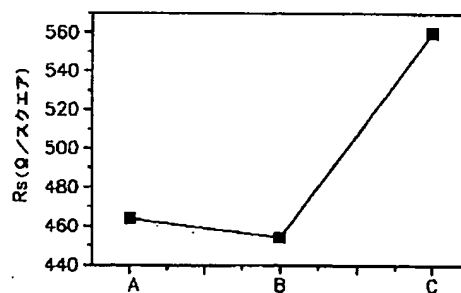
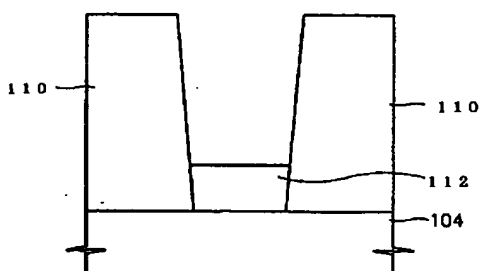
【図6】



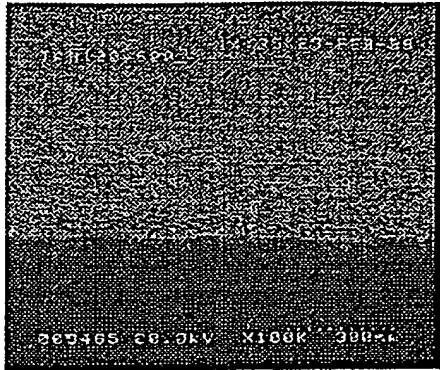
【図10】



【図8】

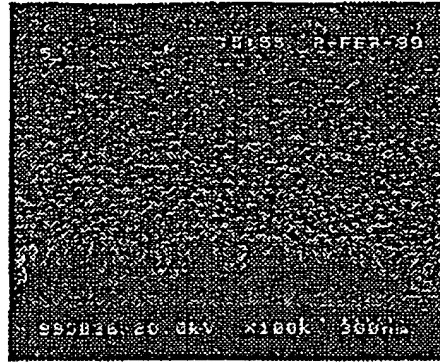


【図7】



TiAlN

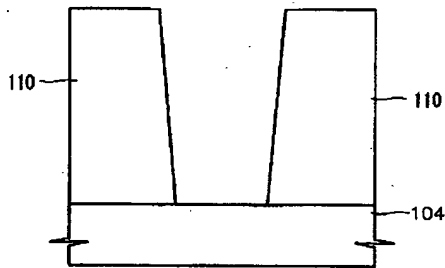
【図9】



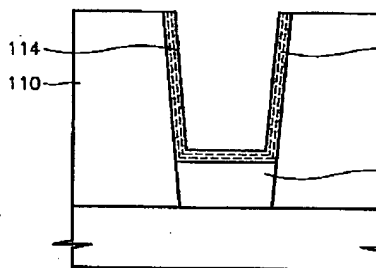
TiN

【図11】

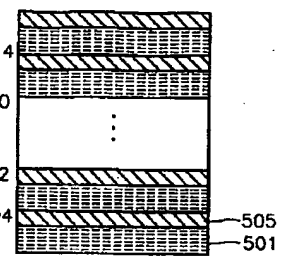
【図25】



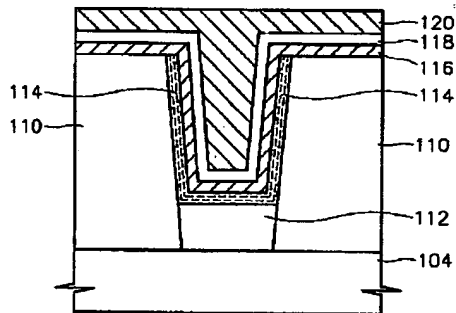
【図12】



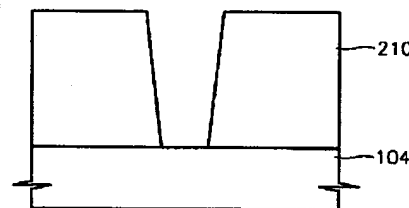
【図13】



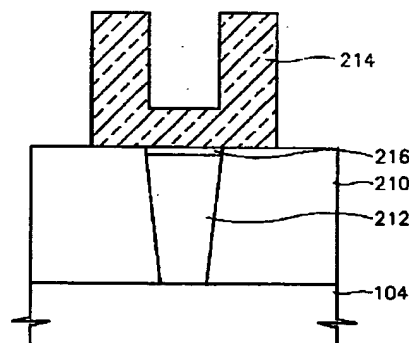
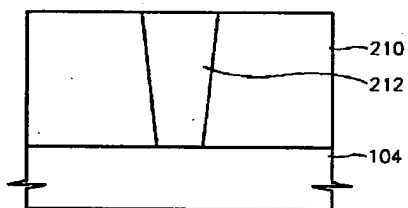
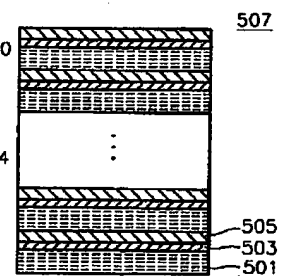
【図26】



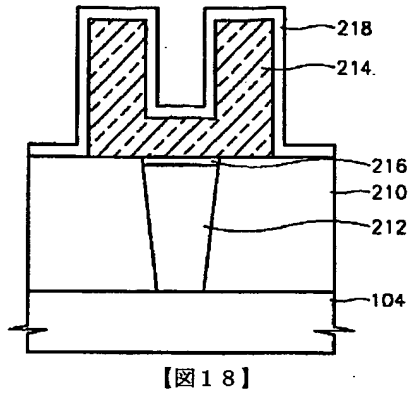
【図14】



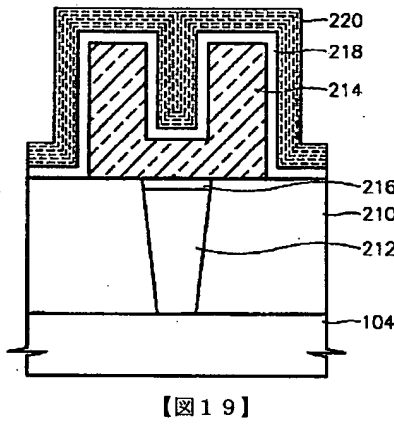
【図15】



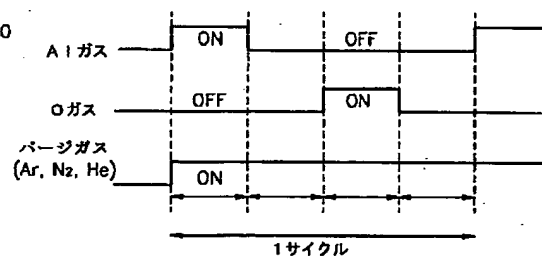
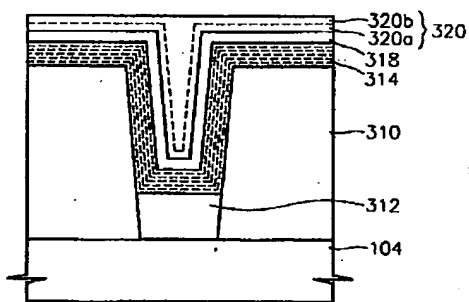
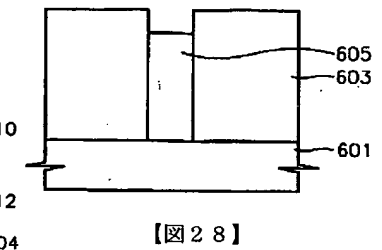
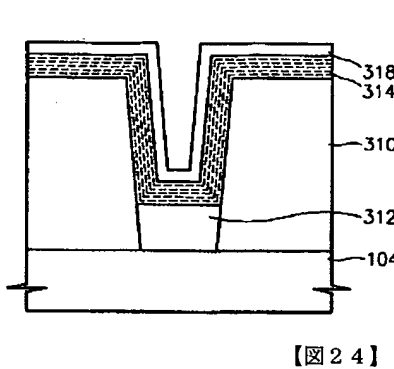
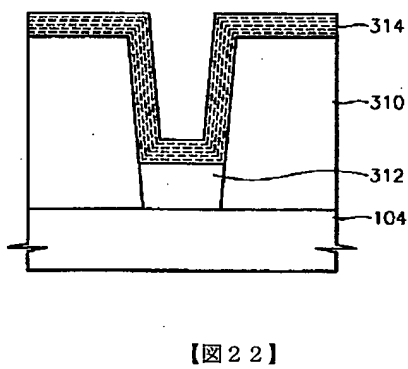
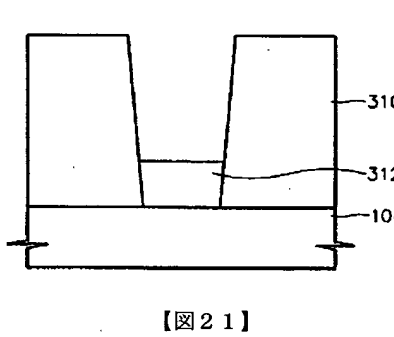
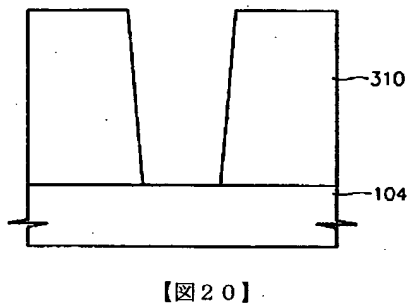
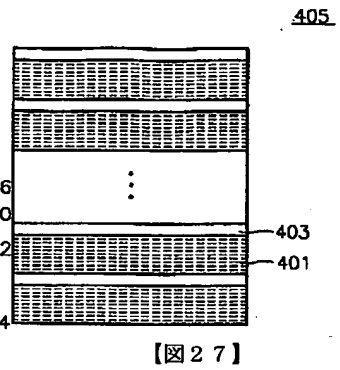
【図16】



【図17】



【図23】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L	21/822	H O 1 L 27/10	4 4 4 C
	27/105		6 2 1 C
	27/108		
	21/8242		
(72) 発明者	蔡 允 淑	(72) 発明者	全 麟 相
	大韓民国京畿道水原市八達区牛満 2 洞 牛		大韓民国京畿道水原市八達区仁溪洞371-
	満住公アパート208棟504号		1 番地 三星アパート103棟1708号
		(72) 発明者	崔 吉 鉉
			大韓民国京畿道城南市盆唐区盆唐洞セッピ
			ヨルマウル 友邦アパート302棟602号